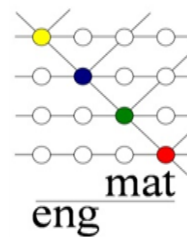




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS



Trabalho de Conclusão de Curso

**Síntese de Nanoestruturas de ZnO e TiO₂ Via Método Sol-Gel
Proteico e Reação de Combustão para Aplicação em Fotoproteção**

Ananda Karoline Camelo de Albuquerque

JOÃO PESSOA – PB

2018

A345s Albuquerque, Ananda Karoline Camelo de.

Síntese de Nanoestruturas de ZnO e TiO₂ Via Método Sol-Gel Proteico e Reação de Combustão para Aplicação em Fotoproteção / Ananda Karoline Camelo de Albuquerque. - João Pessoa, 2018.

53 f. : il.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Óxido de Zinco. 2. Dióxido de Titânio. 3. Reação de Combustão. 4. Sol-Gel Proteico. I. Título

UFPB/BC

ANANDA KAROLINE CAMELO DE ALBUQUERQUE

Síntese de Nanoestruturas de ZnO e TiO₂ Via Método Sol-Gel Proteico e
Reação de Combustão Para Aplicação em Fotoproteção

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba– UFPB, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

JOÃO PESSOA – PB

2018

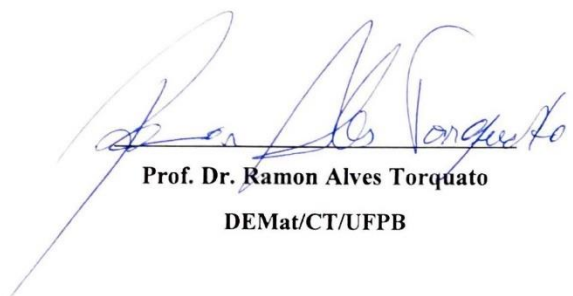
ANANDA KAROLINE CAMELO DE ALBUQUERQUE

**SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE ZnO E TiO₂ VIA MÉTODO SOL-
GEL PROTEICO E REAÇÃO DE COMBUSTÃO PARA APLICAÇÃO EM
FOTOPROTEÇÃO**

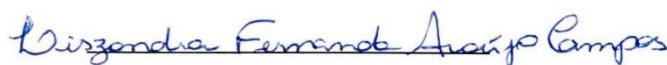
Data de defesa: 29 de outubro de 2018.

Período: 2018.1

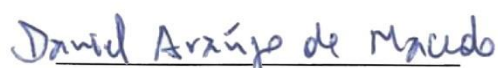
Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
DEMat/CT/UFPB



Profa. Dra. Lizandra Fernanda Araújo Campos
DEMat/CT/UFPB



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
DEMat/CT/UFPB

AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer presente em todos os momentos, me guiar, me proporcionar equilíbrio para seguir em frente e a não desanimar frente as dificuldades. Sem ele nada disso seria possível.

A minha família, por todo apoio e compreensão. Em especial aos meus pais, Antônio Barbosa e Aldenira Camelo, por todo amor e ensinamentos que me ajudaram a ser quem eu sou. Vocês são meu propósito inabalável, minha fonte de motivação. Amo vocês!

A Arthur, por todo amor, compreensão e fundamental apoio nesta etapa.

Ao meu querido orientador Ramon Torquato, por seus ensinamentos, paciência, disponibilidade e pela confiança depositada em mim.

A todos os amigos que fiz ao longo da graduação, pela amizade verdadeira e por se fazerem presente partilhando desde risos a dificuldades. Em especial a Ana Amélia, Artur, Alan Charles, Gessy, Matheus, Olivia e Willian.

Aos técnicos do LSR, em especial a Meison; A Laís, do LACOM; A Jandeilson, do LCCQS. Por todo o auxílio e disponibilidade em me ajudar em todos os ensaios e caracterizações.

A todos os professores do DEMAT, que contribuíram para minha formação profissional. Em especial ao professor Dannel Oliveira, por todos os ensinamentos e orientações no PIVIC e PIBIT.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS.....	15
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	15
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 RADIAÇÃO SOLAR.....	16
2.1.1 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	17
2.2 FILTROS SOLARES	17
2.2.1 FILTROS INORGÂNICOS.....	19
2.3 ÓXIDO DE ZINCO	20
2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO	22
2.5 REAÇÃO DE COMBUSTÃO	24
2.6 MÉTODO SOL-GEL PROTEICO	25
3 METODOLOGIA	27
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.2.1 SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO	27
3.2.2 SÍNTESES VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO	28
3.3 CARACTERIZAÇÕES	29
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	29
3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (Uv-Vis).....	30
3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	30
3.3.4 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	32
4.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS.....	35
4.3 FOTOLUMINESCENCIA.....	37
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	41

5 CONCLUSÕES	48
---------------------------	-----------

REFERÊNCIAS.....	49
-------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro eletromagnético.	16
Figura 2 - Modo de ação dos filtros UV orgânicos e inorgânicos.	19
Figura 3 - estrutura cristalina wurtzita.	21
Figura 4 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio, a) rutilo, b) bruquita e c) anatase.	23
Figura 5 - Difrátogramas do ZnO, a) sintetizado por reação de combustão e b) sintetizado pelo método sol-gel proteico	32
Figura 6 - Difrátogramas do ZnO, a) sintetizado por reação de combustão e b) sintetizado pelo método sol-gel proteico	Erro! Indicador não definido.
Figura 7 - Espectro de Absorbância UV/VIS para as amostras de ZnO obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.....	36
Figura 8 - Espectro de Absorbância UV/VIS para as amostras de TiO ₂ obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.....	37
Figura 9 - Espectros de fotoluminescência (excitação) das amostras de TiO ₂ obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.....	38
Figura 10 - Espectros de fotoluminescência (emissão) das amostras de TiO ₂ obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.....	39
Figura 11 - Espectros de fotoluminescência (excitação) das amostras de ZnO obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.	40
Figura 12 - Espectros de fotoluminescência (emissão) das amostras de ZnO obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.....	41
Figura 13 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as morfologias das partículas da amostra do ZnO produzidos via reação de combustão.....	42

Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as morfologias das partículas da amostra do ZnO produzidos pelo método sol-gel proteico.	43
Figura 15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as morfologias das partículas da amostra do TiO ₂ produzidos pelo método a combustão.....	44
Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando TiO ₂ produzidos pelo método sol-gel proteico.	46
Figura 17 - Micrografias TiO ₂ obtido via método sol-gel proteico. a) Porosidade na superfície dos aglomerados; b) aglomerados constituídos de nanopartículas.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições para obtenção de ZnO e TiO ₂ pelo método sol-gel proteico.	28
Tabela 2 – Composições para obtenção de ZnO e TiO ₂ pelo método a combustão .	29
Tabela 3 – Tamanho médio do cristalito para os três picos de maior intensidade relativa de cada amostra de ZnO.	33
Tabela 4 – Tamanho médio do cristalito para os três picos de maior intensidade relativa de cada amostra de TiO ₂	35

RESUMO

Os filtros solares classificam-se como filtros químicos (orgânicos) e filtros físicos (inorgânicos). Os filtros inorgânicos são constituídos por óxidos metálicos e possuem um amplo espectro de proteção que atuam refletindo, dispersando e absorvendo a radiação UV. O óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂) pertencem a classe dos materiais semicondutores, possuem mecanismo de absorção de radiação UV que envolve transições dos elétrons entre as bandas de valência e condução, exibem excepcional eficácia na proteção contra as radiações UVA e UVB. No entanto, para que seja viável esta aplicação é necessário que o método de obtenção destes materiais esteja associado a tecnologia de nanopartículas, uma vez que sua utilização em formulações sem controle prévio do tamanho das partículas promove a formação de um filme branco na pele, característica que não é bem aceita pelo consumidor. O mecanismo de síntese influencia de forma direta nas propriedades e tamanho de partículas. Neste trabalho, o ZnO e o TiO₂ foram produzidos por duas rotas de síntese: método sol-gel proteico e reação de combustão. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X que, Espectroscopia Uv-VIS, Fotoluminescência e Microscopia Eletrônica de Varredura. No ZnO obtido por reação de combustão foi observada a presença de uma fase secundária que no espectro de absorbância também exibiu uma banda referente a presença de impurezas. O TiO₂ obtido por reação de combustão exibiu formação majoritária da fase rutilo, enquanto que no TiO₂ obtido pelo método sol-gel proteico mostrou formação da fase anatase. Ainda assim, foi alcançada formação de nanopartículas para as duas rotas de síntese.

Palavras-chave: óxido de zinco, dióxido de titânio, reação de combustão, método sol gel proteico.

ABSTRACT

Sunscreens are classified as chemical (organic) filters and physical (inorganic) filters. Inorganic filters consist of metallic oxides and have a broad spectrum of protection that act by reflecting, dispersing and absorbing UV radiation. Zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO₂) belong to the class of semiconductor materials, have a mechanism of absorption of UV radiation that involves transitions of electrons between the valence and conduction bands, exhibit exceptional effectiveness in the protection against radiation UVA and UVB. However, in order to be feasible this application requires that the method of obtaining these materials is associated with a nanoparticle technologist, since its use in formulations without previous control of the particle size promotes the formation of a white film on the skin, characteristic which is not well accepted by the consumer. The mechanism of synthesis directly influences the properties and size of particles. In this work, ZnO and TiO₂ were produced by two routes of synthesis: protein sol-gel method and combustion reaction. The material obtained was characterized by X-ray diffraction, Uv-VIS Spectroscopy, Photoluminescence and Scanning Electron Microscopy. In the ZnO obtained by combustion reaction the presence of a secondary phase was observed that in the spectrum of absorbance also exhibited a band referring to the presence of impurities. The TiO₂ obtained by the combustion reaction exhibited majority formation of the rutile phase, whereas in the TiO₂ obtained by the protein sol-gel method showed formation of the anatase phase. Nevertheless, formation of nanoparticles was achieved for both synthetic routes.

Keywords: zinc oxide, titanium dioxide, combustion reaction, sol gel protein method.

1 INTRODUÇÃO

Os protetores solares, também conhecidos como fotoprotetores, surgiram em um cenário onde constatou-se a existência substâncias com habilidades de prevenir eritema (queimaduras) solares. Entre tantas substâncias que surgiram ao longo do século XX com tal objetivo, o ácido p-amino benzóico (PABA) mostrou-se como precursor, logo após a Segunda Guerra Mundial, quando foi disseminado e popularizou-se o uso de tais substâncias com intuito de prevenir eritema solares (BATISTA e SOUZA, 2008). Os protetores solares são capazes de diminuir a quantidade de radiação UV que atinge a pele humana por absorção e/ou reflexão desta radiação (URBACH, 2001).

A necessidade do uso de protetores solares é uma realidade evidente, neste contexto o mercado deste segmento acompanha tal realidade, onde dados apontam o crescimento significativo deste mercado ao longo dos anos. Tal ascensão deu-se em consequência do conhecimento da demasiada importância do uso da fotoproteção por parte da população. Tais progressos sugerem que há grande potencial de aumento para os próximos anos (FLOR, DAVOLOS e CORREA, 2007).

Em países tropicais onde a incidência da radiação ultravioleta (UVA e UVB) é maior, a preocupação com o câncer de pele aumentou muito nas últimas décadas. No Brasil, o câncer de pele representa 25% dos tumores malignos registrados em todo o país, sendo o tipo mais comum que acomete a população. A constante exposição a radiações solares acarreta danos cumulativos gerados pela ação nociva desta radiação, de toda a faixa que compreende a radiação solar, a radiação UV é a que chega a superfície terrestre em menor proporção, no entanto, as consequências frente a exposição excessiva envolvem o câncer do tipo melanoma e não melanoma. O uso de fotoprotetores é medida que mostra maior eficácia na prevenção desta doença (LAUTENSCHLAGER, WULF e PITTELKOW, 2007; MANAIA, KAMINSKI, *et al.*, 2013).

Os filtros solares classificam-se em dois grupos principais: filtros físicos também denominados inorgânicos e filtros químicos ou orgânicos. Os filtros inorgânicos utilizados em várias formulações de fotoprotetores caracterizam-se por serem inertes, insolúveis em água e por possuírem elevado índice de refração, desta forma, tendem a refletir a luz com elevada eficácia. O dióxido de titânio, Óxido de

zinco, óxido de ferro, petrolato vermelho, talco e caulim são alguns dos materiais que compõem esta classe de filtros solares e apresentam habilidade de refletir e dispersar as radiações UV e visíveis a partir da formação de uma película opaca, promovida pelas partículas que constituem estes filtros (LONNI, DUARTE, *et al.*, 2008; BALOGH, VELASCO, *et al.*, 2011).

O crescente domínio na tecnologia de nanomateriais levou a aplicação destes nas mais diversas áreas, desde a utilização em componentes eletrônicos, cosméticos, preparações antifúngicas, antimicrobianas, entre tantas outras. As nanopartículas são um subgrupo dos nanomateriais, as quais podem apresentar aglomerados com dimensões superiores a 100nm. O ZnO e TiO₂ são os principais filtros inorgânicos utilizados em fotoprotetores, sendo preferível a utilização sob forma de nanopartículas (50 à 200nm). Estas nanopartículas aumentam a eficiência na reflexão da radiação ultravioleta e proporcionam uma melhor aparência estética pois diminuem consideravelmente a formação de filme esbranquiçado sobre a pele, criando um veículo mais transparente, com melhor espalhabilidade, características que promovem uma maior aceitação do produto final pelos consumidores (BALOGH, VELASCO, *et al.*, 2011).

Para que se obtenham partículas em escala nanométrica e com considerável grau de pureza é necessário que haja um controle das condições de processamento nas reações que sintetizam as nanopartículas de ZnO e TiO₂. Há diversas técnicas de síntese citadas na literatura para a obtenção de ZnO e TiO₂, entre elas podemos citar: sol-gel (AYDEMIR e KARAKAYA, 2015) método hidrotérmico (WU, WU e LÜ, 2005), sonoquímico (KHATAEE, KARIMI, *et al.*, 2015), método Pechini (PECHINI, 1967), precipitação (RAOUFI, 2013) e reação de combustão (TORQUATO, SHIRSATH, *et al.*, 2018).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo a síntese de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂), e avaliação da rota de síntese que produza nanopartículas com propriedades estruturais e físicas viáveis para possível aplicação do ZnO e TiO₂ como filtros inorgânicos. Usando método sol-gel proteico e a reação de combustão como mecanismos de síntese.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂) via método sol-gel proteico e reação de combustão. E promover duas etapas de tratamentos térmicos, sendo a primeira etapa realizada a temperatura de 400°C para ambos os óxidos e a segunda etapa nas temperaturas de 500°C para o ZnO e 700°C para o TiO₂.
- Caracterizar os materiais obtidos por meio de técnicas como: Difração de raio X (DRX), Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fotoluminescência (LS).
- Comparar os resultados obtidos por ambas técnicas de síntese fundamentando-se em dados reportados na literatura.

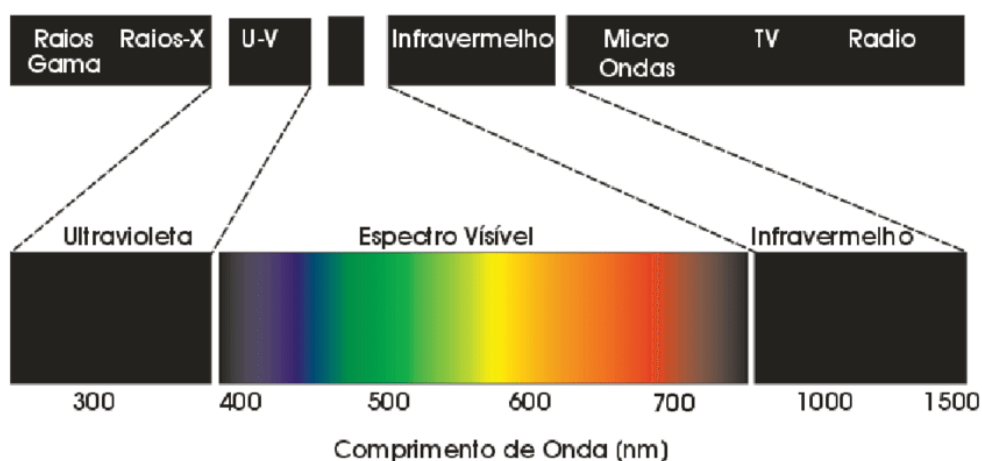
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RADIAÇÃO SOLAR

As radiações eletromagnéticas compreendem um largo espectro de comprimento de ondas e energias que abrange desde os raios cósmicos até as ondas de rádio. De acordo com o mecanismo de interação da energia emitida com a matéria, estas podem ser subdivididas em: radiação ionizante e não ionizante. A radiação ionizante, no que lhe diz respeito, possui energia suficiente para ionizar a matéria com a qual interage, abrange o espectro que compreende os raios X e raios gama. Já as radiações não ionizantes não possuem energia requerida para esse processo, integram a faixa do espectro eletromagnético que compreendem a radiação ultravioleta, radiação infravermelha e luz visível (KIRCHHOFF, 1995).

Por sua vez, a radiação eletromagnética que compreende o espectro emitido pelo sol possui uma faixa de amplo espectro a qual detém grande potencial de aplicação por ser uma fonte natural de energia de fácil disponibilidade, principalmente nos países tropicais com alta incidência de radiação solar. Como pode ser observado na Figura 1, os diferentes espectros emitidos pelo sol classificam-se de acordo com o comprimento de onda (λ) (KIRCHHOFF, 1995).

Figura 1 - Espectro eletromagnético.



Fonte: (PEREIRA, SILVA, *et al.*, 2012).

Por sua vez, toda a radiação que alcança a superfície terrestre subdivide-se em: radiação infravermelha (acima de 800nm) que incide em proporções de

aproximadamente 50%; luz visível (400-800nm) em proporções de 45% e a radiação ultravioleta (100-400nm) que alcança a superfície terrestre em proporções de 5% (MATHEUS e KUREBAYASHI, 2002). A radiação excedente é bloqueada pela camada ozônio. No entanto, as constantes agressões geradas por poluentes têm causado a gradual depleção da camada de ozônio, o que implica de forma direta no aumento da incidência da radiação UV na superfície terrestre (KULLAVANIJAYA e LIM, 2005).

2.1.1 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A proporção que a energia emitida pela radiação solar se intensifica há a redução do seu comprimento de onda, logo, a radiação UV possui o menor comprimento de onda, de modo que é mais energética dentre as radiações emitidas pelo sol, desta forma possui maior capacidade de provocar reações fotoquímicas na pele. O espectro da radiação ultravioleta subdivide-se em espectros distintos, denominados UVA (320nm a 400nm), UVB (290nm a 320nm) e UVC (100nm a 280) (MERWALD, KLOSNER, *et al.*, 2005).

A radiação UVC possui o menor comprimento de onda de toda a faixa do ultravioleta, é muito nociva aos seres humanos, maior parte dessa energia é naturalmente absorvida pela camada de ozônio, de modo que as proporções que atingem a superfície terrestre são muito pequenas, em torno de 1%. A radiação UVB, corresponde a 1,5% da energia emitida pelo sol, possui maior potencial de penetração na pele, sendo responsável pelo aumento de formação da melanina (bronzeamento), fotoenvelhecimento, queimaduras solares, edemas e potencial carcinogênico. A radiação UVA que possuem maior comprimento de onda correspondem a faixa da radiação UV que mais alcança a superfície terrestre, cerca de 6,3% (BATISTA e SOUZA, 2008; LOPO, SPYRIDES, *et al.*, 2013).

2.2 FILTROS SOLARES

Os fotoprotetores tratam-se de agentes físicos ou químicos que amenizam os efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV), atuam por absorção, dispersão ou reflexão da radiação incidente. A qualidade de um fotoprotetor é avaliada mediante a seu fator de proteção solar (FPS), bem como suas propriedades físico-químicas como a capacidade de formação de uma película íntegra sobre a pele, estabilidade, baixa hipoalergenicidade e hidrossolubilidade (TOFETTI e DE OLIVEIRA, 2010)

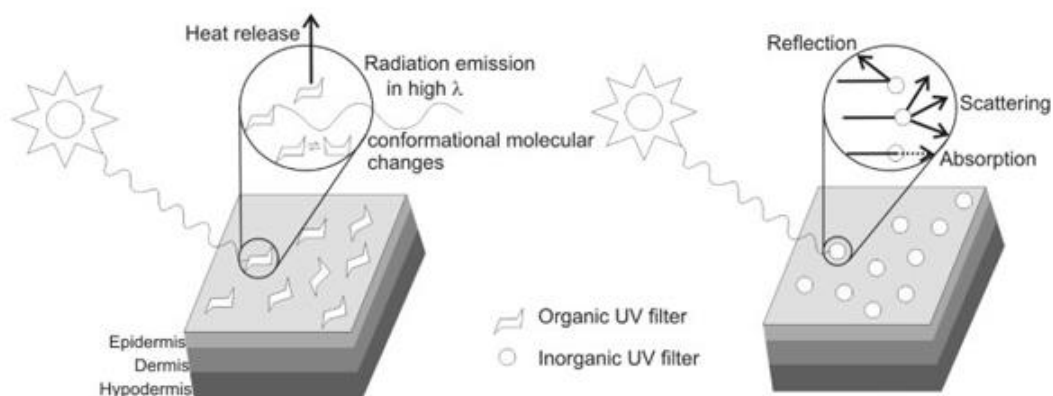
Os filtros solares são definidos como filtros UVA ou UVB, classificados de acordo com a faixa de absorção ultravioleta (ROSEN, 2003). O uso de protetores solares é o principal meio cosmético na prevenção contra efeitos deletérios da radiação UV (BALOGH, VELASCO, *et al.*, 2011).

A radiação ultravioleta UVA contribui para o fotodano da pele, logo, além de uma proteção que compreenda as faixas de comprimento de onda correspondentes a radiação UVB, também deve-se associar a proteção contra a radiação UVA, o que levou ao desenvolvimento de combinações tópicas de filtros solares que compreendesse uma faixa proteção de todo o espectro ultravioleta. Quando são associados filtros UVA e UVB nas formulações dos protetores solares é alcançado um espectro de proteção mais largo, proporcionando uma proteção mais efetiva (MAIER, HÖNIGSMANN, *et al.*, 2001).

Os filtros solares os quais compõem os ingredientes ativos dos protetores solares, são classificados em dois grupos: orgânicos e inorgânicos, o que os diferencia é o mecanismo de interação com a radiação ultravioleta, sendo capazes de dispersar ou absorver tal radiação (DIFFEY e GRICE, 1997)

Os filtros orgânicos também são denominados como filtros químicos que agem absorvendo a radiação UV e emitindo faixa do infravermelho, ou seja, convertendo-as em radiações com energias inferiores. Já os inorgânicos também conhecidos como filtros físicos, pois seu mecanismo de proteção contra a radiação está relacionado a fenômenos, como a reflexão e o espalhamento da radiação UV (ROSEN, 2003; FLOR, DAVOLOS e CORREA, 2007). Entretanto, alguns autores indicam que a classificação correta é inorgânica e orgânica, pois os dois são produtos químicos que divergem em sua composição molecular (BATISTA e SOUZA, 2008; MORABITO, SHAPLEY, *et al.*, 2011).

Figura 2 - Modo de ação dos filtros UV orgânicos e inorgânicos.



Fonte: Manaia, *et al.*, 2013.

2.2.1 FILTROS INORGÂNICOS

Os filtros solares inorgânicos são constituídos por óxidos metálicos, que protegem a pele pelo mecanismo de reflexão da radiação. Entre os óxidos metálicos que podem atuar como filtros físicos há dois principais representantes: o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂). De menor relevância, também temos: carbonato de cálcio, caulim, talco, óxido de ferro, entre outros. Tais compostos possuem notória importância no desenvolvimento de formulações para produtos infantis, como também para pessoas de peles sensíveis, isso se dá devido a tais compostos terem baixo potencial alergênico (LORCA, 2012).

O ZnO e TiO₂ são óxidos metálicos que pertencem a classe dos materiais semicondutores, logo o mecanismo de absorção da radiação UV envolve transições dos elétrons entre as bandas de valência e condução, refletindo e espalhando a radiação na região do visível e UV (FLOR, DAVOLOS e CORREA, 2007)

Os filtros inorgânicos constituem-se de partículas e para que ocorra um espalhamento eficaz da radiação, os tamanhos das partículas devem ter preferivelmente tamanho próximo ao comprimento de onda da radiação incidente. Assim sendo, o tamanho das partículas é fundamental para a eficácia do produto bem como para o aspecto estético. Uma vez que um inconveniente estético no uso de formulações que tenham esses filtros é o fato de promoverem a formação de um filme branco na pele. Esta tendência deve-se a grandes tamanhos das partículas

(acima de 200nm) que proporcionam reflexão tanto da radiação UV quanto da luz visível, tal fenômeno possui alto índice de refração para ambos os óxidos. Desta forma, é desejável que se obtenha o material com dimensões de partículas de modo que não venham a absorver nem espalhar a radiação visível (FLOR, DAVOLOS e CORREA, 2007).

Os tamanhos de partículas desejáveis são obtidos elaborando filtros UV microionizados e submicroionizados. O resultado é a obtenção de partículas na faixa de 70 a 200nm, que permitem uma maior absorção da radiação e também melhoram o aspecto estético do produto final, de modo a amenizar a formação de filme branco sobre a pele (FLOR *et al.*, 2007; MANAIA, KAMINSKI, CORRÊA & CHIAVACCI, 2013).

Um dos mecanismos de espalhamentos que podem ocorrer em filtros inorgânicos é o Rayleigh. A Equação 1 mostra a relação entre o espalhamento, tamanho da partícula e o comprimento de onda da radiação incidente.

$$I_R = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \quad (1)$$

Onde:

I_R = intensidade do espalhamento;

R = raio da partícula;

λ = comprimento de onda da luz incidente;

r = distância entre amostra e detector;

n_1 = índice de refração da partícula;

n_2 = índice de refração do meio.

De modo que, a intensidade da luz dispersada depende do comprimento de onda e é proporcional ao raio da partícula (FLOR *et al.*, 2007).

2.3 ÓXIDO DE ZINCO

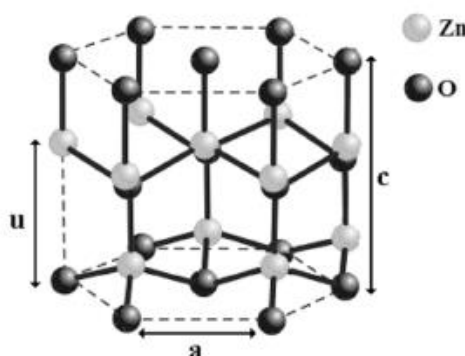
O óxido de zinco (ZnO) é um óxido metálico, semicondutor intrínseco do tipo n, possui gap direto, em torno de 3,37 eV e energia de ligação de 60 meV. No

decorrer das últimas décadas pesquisas foram intensificadas, devido ao ZnO mostrar-se como um material que possui potencial de aplicação em múltiplas áreas, como dispositivos optoeletrônicos, semicondutores, na área de biomateriais além de uma eficaz fotocatalisador dos poluentes da água e ar (JING, XU, *et al.*, 2001; ADAMOPOULOS, BASHIR, *et al.*, 2009; MORKOÇ e ÖZGÜR, 2008).

Na natureza o óxido de zinco (ZnO) é encontrado em um mineral denominado zincita. No presente são estudadas e adaptadas diversas técnicas para a síntese desde filmes finos [X] à nanopartículas de ZnO [Y]. O ZnO constitui-se de um pigmento branco com alto poder de reflexão da luz, o que explica sua aplicação em formulações de protetores solares (MAYRINCK, RAPHAEL, *et al.*, 2014)

As principais estruturas cristalinas em que o óxido de zinco pode se cristalizar, são: wurtzita hexagonal e esfarelita cúbica. No entanto, a condições ambiente a estrutura wurtzita é mais recorrente na natureza, por apresentar maior estabilidade térmica em tais condições. Esta estrutura baseia-se no empacotamento hexagonal compacto e pertence ao grupo espacial P6₃mc, com parâmetros de rede $a=3,2539$ e $b=5,2098$ Å. No centro de cada sítio tetraédrico da estrutura se localizam os átomos de zinco, coordenados a quatro oxigênios adjacentes, como mostra a Figura 3. (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2008)

Figura 3 - estrutura cristalina wurtzita.



Fonte: MORANA, 2010.

Um inconveniente estético no uso de formulações que possuam o TiO₂ e ZnO como filtros inorgânicos é o fato de promoverem a formação de um filme branco na pele. Esta tendência deve-se ao uso de partículas com tamanho superior a 200nm que proporcionam reflexão tanto da radiação UV quanto da luz visível, tal

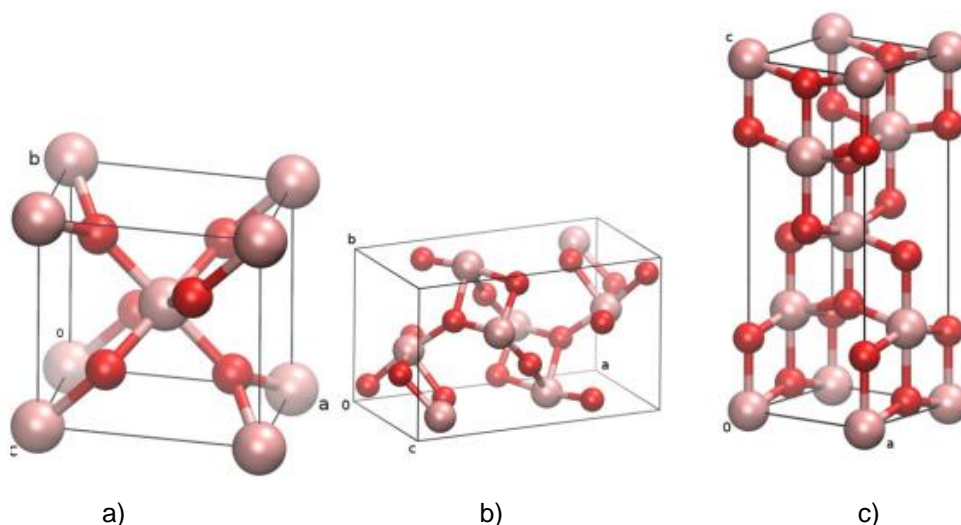
fenômeno possui alto índice de refração para ambos os óxidos (MANAIA, KAMINSKI, *et al.*, 2013). Desta forma, é fundamental a obtenção de nanopartículas no intervalo de 70 a 200nm, já que a redução no tamanho destas partículas proporciona diferentes propriedades. Como o aumento da área superficial das partículas que promove uma absorção mais eficiente da radiação e diminuem a opacidade do produto final, o que ameniza a formação de filme branco sobre a pele (MONTEIRO e SILVA, 2016).

2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

A demanda por estudos e produção de novos materiais em escala nanométrica mostrou-se crescente nas últimas décadas. Nesse âmbito, um dos materiais que tem atraído forte interesse de muitos pesquisadores é o dióxido de titânio (TiO_2), que pertence ao grupo dos semicondutores intrínsecos e possui gap de aproximadamente de 3,2 eV. É empregado em diversas aplicações, tais como fotocatalisador de poluentes da água, células solares, em aplicações biomédicas para implantes ósseos e em filtros solares inorgânicos (SILVA, MAGALHÃES e SANSIVIERO, 2010; MIYAUCHI, YAMADA, *et al.*, 2010; ARAÚJO, DINIZ, *et al.*, 2018).

O Ti é um metal de considerável abundância na natureza, um dos principais minérios de titânio é a ilmenita (FeTiO_3) que é processada industrialmente convertendo-se em TiO_2 . Na natureza, entre suas formas estáveis e metaestáveis, encontra-se em três fases cristalinas principais: broquita, anatase e rutilo. Dentre estas a fase o rutilo apresenta maior estabilidade térmica, a qual é obtida pela conversão da anatase que é a fase que apresenta maior fotoatividade (DIEBOLD, 2003).

Figura 4 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio, a) rutilo, b) bruquita e c) anatase.



Fonte: MOELLMANN et al. (2012).

No entanto, pesquisas apontam que quando as nanopartículas tem o seu tamanho reduzido em alguns nanômetros, a anatase possui maior estabilidade do que o rutilo nestas condições, o que mostra a importância dos efeitos superficiais em nanopartículas. O que justifica a predominância da fase anatase em nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas em baixas temperaturas (ZHOU e FICHTHORN, 2012).

A síntese do TiO₂ em escala industrial é realizada via método cerâmico de mistura de óxidos, que mesmo mostrando-se como uma técnica econômica, não permite o controle da pureza e homogeneidade. Diante disso, são estudadas técnicas com objetivo de melhorar tais características, dentre estas, podemos citar: coprecipitação, síntese química via solução aquosa, sol-gel, método Pechini e reação de combustão (RIBEIRO, ALMEIDA, *et al.*, 2010).

Em filtros solares o TiO₂ é utilizado sob forma de partículas ultrafinas com de tamanho entre 20 a 50nm, dispersam a luz conforme a lei de Rayleigh, onde a intensidade da luz dispersada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, atuando de forma que dispersam mais as radiações UVA e UVB do que as de maiores comprimentos de onda (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004).

2.5 REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Há vários métodos para a obtenção de nanopartículas cerâmicas, tais como, sol-gel, deposição eletroquímica entre tantos outros. No entanto, algumas destas técnicas são de custo elevado e complexa execução ou envolvem o uso de um grande aparato de equipamentos, em virtude disso, novas rotas de síntese mais simples e de menor custo econômico são estudadas. Nesse contexto, tem-se a reação de combustão que é uma técnica rápida, simples e favorável a produção de nanopartículas com alto grau de pureza (MORAIS, TORQUATO e COSTA, 2017).

O mecanismo de síntese via reação de combustão compreende quatro etapas: desidratação, decomposição, inchamento e ignição. A princípio é promovida a mistura de um ou mais sais metálicos de interesse como o agente redutor (combustível orgânico), a mistura é aquecida até uma dada temperatura em que ocorra a decomposição do combustível, logo após observa-se a formação característica de uma espuma que a medida em que a decomposição prossegue ocorre o seu inchamento. Em seguida, a retenção de gases promove a autoignição da mistura com elevada liberação de gases (CO_2 , N_2 , H_2O). A reação prossegue sustentando-se apenas com a energia que é liberada na decomposição dos reagentes e em pouco tempo é concluída (COSTA, MORELLI e KIMINAMI, 2009).

O mecanismo que envolve a reação de combustão é bastante complexo onde há vários parâmetros que influenciam a reação, como o tipo de combustível, razão combustível-oxidante, uso de oxidante em excesso, temperatura de ignição, e quantidade de água contida na mistura precursora. Na reação de combustão, é considerado com um bom combustível aquele que não produz gases tóxicos, não reage violentamente e funciona como complexante para os cátions metálicos dos reagentes. Vários combustíveis são utilizados na obtenção de nanopartículas cerâmicas, entre estes podemos citar a ureia (MORAIS, TORQUATO e COSTA, 2017), glicina (SANTOS, RIBEIRO, *et al.*, 2011), sacarose (SANTOS, BRITO, *et al.*, 2017), anilina, entre outros.

A razão combustível-oxidante é apontada como um dos mais importantes parâmetros de reação. Esta razão composicional é fundamental nas propriedades de pós cerâmicos obtidos via reação de combustão, pois influencia de maneira direta em propriedades como tamanho do cristalito, área superficial e fases cristalinas

formadas. A incorporação de combustível em excesso também pode interferir no tamanho dos poros, provocando porosidade de tamanhos maiores na estrutura (MCKITTRICK, SHEA, *et al.*, 1999).

A menor ou maior quantidade de combustível presente na mistura é determinada pela razão de equivalência (COSTA, MORELLI e KIMINAMI, 2009), que pode ser expressa de acordo com a Equação 2:

$$\phi = \frac{\phi_s}{\phi_m} \quad (2)$$

Onde ϕ_s é a relação estequiométrica (combustível/oxidante). Em que $\phi > 1$ corresponde a misturas menos ricas em combustível, $\phi < 1$ misturas ricas em combustível e $\phi = 1$ para uma mistura estequiométrica.

2.6 MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

O método sol-gel proteico trata-se de uma variante do tradicional método Pechini (PECHINI, 1967), o que o diferencia deste são as modificações nos reagentes utilizados e nas condições de síntese. Onde a diferença principal está na diminuição nas etapas de síntese e consequente redução no tempo total de reação, devido ao uso de proteínas que atuam simultaneamente como agentes quelantes e poliesterificantes.

Comparado a outros métodos de síntese de pós cerâmicos, o método sol-gel proteico apresenta diferentes vantagens: rota de síntese simples, elevada homogeneidade e pureza, baixas temperaturas de reação e fácil obtenção de materiais leves e porosos (LIN, SU, *et al.*, 2005). Na literatura são reportados diferentes precursores proteicos para a obtenção de óxidos metálicos, como a água de coco que apresenta alta concentração de proteína em sua composição. No momento presente a gelatina comestível que também apresenta elevadas concentrações de proteína em sua composição, mostra-se com uma excelente rota para a obtenção de nanopartículas (MACÊDO e SASAKI, 2002).

O método Pechini baseia-se na quelação dos cátions metálicos por um ácido alfa-hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico, logo após é adicionado um álcool poli-hidroxiado, como o etilenoglicol, para que ocorra a reação de poliesterificação. Como produto resultante tem-se uma resina polimérica, que em seguida é calcinada para a obtenção dos óxidos desejados (SILVA, RAIMUNDO, *et al.*, 2018).

O método sol-gel proteico consiste em três etapas fundamentais. Onde as duas primeiras ocorrem de modo simultâneo, envolve a etapa onde a gelatina atua como um agente quelante, promovendo a retirada dos íons metálicos da solução, ao passo que ocorre o processo de hidrólise da gelatina, pela quebra de ligações peptídicas em presença de água (SILVA, RAIMUNDO, *et al.*, 2018). A princípio ocorre a dissolução da gelatina, nesta etapa, inicia-se o desnovelamento de suas cadeias, pela quebra das ligações de hidrogênio e interações entre os grupos amina (NH₂) e ácido carboxílico (COOH) dos aminoácidos que compõem as cadeias. Na etapa seguinte, sob proporção estequiométrica são adicionados os sais metálicos, nesta etapa ocorrem as interações entre os íons metálicos e os grupos reativos da gelatina (NH₂ e COOH). Na terceira etapa vai haver a formação de um gel que em seguida será tratado termicamente com rigoroso controle da temperatura para obtenção dos pós em escala nanométrica (Jesus, 2007).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Na obtenção do ZnO e TiO₂ pelo método sol-gel proteico foram utilizados os seguintes reagentes: Nitrato de Zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 98% P.A (Vetec - Química Fina), Isopropóxido de titânio IV (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) 97% P.A (Aldrich), gelatina sem sabor (Royal), água destilada.

Na síntese dos óxidos via reação de combustão foram utilizados os seguintes reagentes: Nitrato de Zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 98% P.A (Vetec - Química Fina), Isopropóxido de titânio IV (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) 97% P.A (Aldrich) e Ureia (Vetec).

Os materiais foram denominados ZnO-C e TiO₂-C para os óxidos obtidos via reação de combustão; E ZnO-P e TiO₂-P para os óxidos obtidos pelo método sol-gel proteico.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

Para a síntese de nanoestrutura de ZnO pelo método sol-gel proteico, de início, foram pesados o reagente e a gelatina como mostra a Tabela I. Em seguida, foi preparada em um béquer uma solução de água destilada e gelatina. A solução foi aquecida a 50°C e mantida sob constante agitação magnética até a completa solubilização. A esta solução foi adicionada o nitrato de zinco hexahidratado (98%) que foi mantido sob constante agitação a 90°C até que ocorreu a formação de um gel polimérico (resina) de coloração translúcida. O gel formado foi tratado termicamente a 400°C por 1 hora para eliminação da matéria orgânica. O pó formado foi calcinado a 500°C por 1 hora, e então desaglomerado em almofariz de ágata e em peneira de malha 325 mesh.

Para a síntese do TiO₂ pelo mesmo método, de início, foi preparada em um béquer uma solução de água destilada e gelatina, com as quantidades

mostradas na Tabela I. Em seguida, a solução foi aquecida a 50°C e mantida sob constante agitação magnética até a completa solubilização. Em seguida o isopropóxido de titânio (98%) foi adicionado gota a gota sob constante agitação a 90°C até a formação de um gel polimérico (resina) de coloração branca. O gel formado foi tratado termicamente a 400°C por 1 hora para eliminação da matéria orgânica. O pó formado foi transferido para um cadinho onde foi calcinado a 700°C por 1 hora, e então desaglomerado em almofariz de ágata e logo após em peneira de malha 325 mesh (abertura de 45 µm).

Tabela 1 – Composições para obtenção de ZnO e TiO₂ pelo método sol-gel proteico.

Amostra	Nitrato de zinco hexahidratado	Isopropóxido de Titânio	Gelatina	Água Destilada
ZnO	10,965g	—	3g	50ml
TiO₂	—	10,675g	3g	50ml

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 SÍNTESES VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Para a obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco via reação de combustão, inicialmente foram pesados o nitrato de zinco e a ureia, como descrito na Tabela II. A reação foi realizada em um cadinho de sílica por aquecimento direto em uma resistência elétrica (temperatura aproximada de 500°C) ocorrendo liberação dos gases da reação até que ocorreu a autoignição. Em seguida o produto obtido foi levado a mufla, onde foram realizadas calcinações com programação de 400°C por 1 hora e 500°C por 1 hora. O pó formado foi desaglomerado em almofariz de ágata e em seguida peneirado em peneira de malha 325 mesh (45µm de abertura).

A princípio, para obtenção do dióxido de titânio, a ureia foi pesada e pipetou-se o isopropóxido de titânio, conforme mostra a Tabela II. A ureia foi aquecida em um cadinho de sílica por contato direto com uma resistência elétrica (500°C) até que ocorresse a ebulição. Em seguida, o isopropóxido de titânio foi adicionado gota a gota, promovendo grande liberação de gases voláteis. Quando foi observado a diminuição na liberação dos gases, o cadinho foi transferido para a

mufla pré-aquecida a uma temperatura de 400°C onde permaneceu por um período de 1 hora e 700°C por 1 hora, O pó de formado foi desaglomerado em almofariz de ágata e em seguida peneirado em peneira de malha 325 mesh (45µm de abertura).

Tabela 2 – Composições para obtenção de ZnO e TiO₂ pelo método a combustão

Amostra	Nitrato de zinco hexahidratado	Isopropóxido de Titânio	Ureia
ZnO	9,916g	—	3,335g
TiO₂	—	9,474g	6,672g

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As fases cristalinas e tamanho do cristalito do ZnO e TiO₂ produzidos, foram determinadas por Difração de Raios X (DRX), os picos de difração obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas de referência para avaliar as fases cristalinas presentes. Para isto, utilizou-se o difratômetro de raios X SHIMADZU XRD-6000, com radiação K α de Cobre (1,5406Å), voltagem 40 kV e corrente de 30mA. Como parâmetros para a análise utilizou-se 2 Θ na faixa de 5° - 90°, passo de 0,1 e varredura de 2°C/minuto.

O tamanho médio do cristalito pode ser calculado utilizando a equação de Scherrer, a partir dos dados obtidos nos difratogramas de raios X. Para tal, foram utilizados os picos de maiores intensidades obtidos em todos difratogramas, com base nisso foi calculado a largura da meia altura. Aplicando os dados obtidos na Equação de Scherrer pode-se obter o tamanho médio do cristalito (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde o D é o tamanho médio do cristalito, o k é o fator de forma e possui o valor de 0,9 para partículas esféricas, β é o valor da largura a meia altura, θ o ângulo do pico de maior intensidade e λ o comprimento de onda dos raios X.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (Uv-Vis)

A Espectroscopia no Ultravioleta (Uv-VIS) é utilizada para avaliar propriedades ópticas como o comportamento de absorção e definir a energia de banda gap do material de interesse. No Uv-VIS são utilizadas radiações na faixa do ultravioleta e do visível, nestas faixas o material analisado pode sofrer transições eletrônicas. Para verificar o comportamento de absorção do ZnO e TiO₂ na região de interesse, foi utilizada a técnica Uv-VIS, que foi feita com o espectrofotômetro UV-3600 SHIMADZU.

3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar a morfologia superficial e microestrutura dos materiais. As imagens geradas a partir do MEV são resultado de um feixe de elétrons com pequeno diâmetro que faz a varredura superficial do specimen. Por meio do contraste gerado entre a luz e sombras é possível obter detalhes topográficos da amostra analisada, com auxílio de um detector é transmitido a uma tela catódica, onde a varredura está em perfeita sincronização com a do feixe incidente.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterizar morfologicamente as estruturas de ZnO e TiO₂ obtidas. Para tal, as amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono (aderida ao porta-amostras) e espalhadas para que aderissem totalmente à toda área da fita, em seguida foram colocadas em uma metalizadora modelo EMITECH K550 X, utilizando recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro em atmosfera de gás argônio para aumentar a condutividade do material. Logo após, as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura da marca ZASS, modelo LEO 1430.

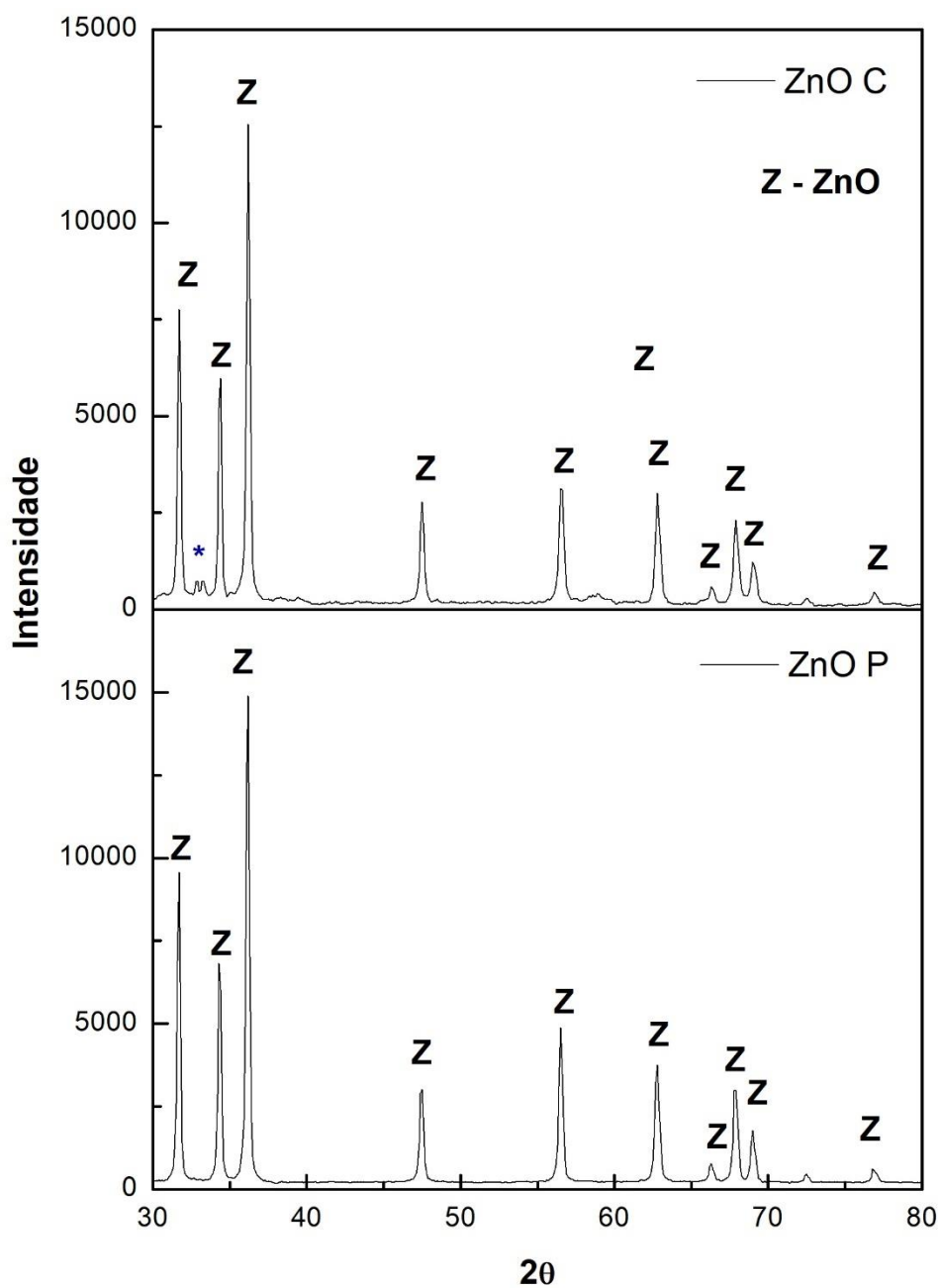
3.3.4 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência é uma técnica de caracterização que consiste em submeter a amostra avaliada a uma excitação luminosa que irá promover a emissão de radiação eletromagnética (fótons) do material. A frequência desta radiação emitida pelo material é resultado de transições eletrônicas, e refere-se diretamente a estrutura do material. É uma técnica eficaz para avaliar a estrutura eletrônica, óptica e propriedades fotoquímicas de materiais semicondutores (LIQIANGA, YICHUNA, *et al.*, 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Figura 5 - Difrátogramas do ZnO, a) sintetizado por reação de combustão e b) sintetizado pelo método sol-gel proteico



Fonte: Dados do autor, 2018.

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios-X para o ZnO sintetizado via reação de combustão e método sol-gel proteico, respectivamente. Por meio dos difratogramas pode-se observar que houve formação direta da fase wurtzita (grupo espacial P63mc) e isso pôde ser corroborado a partir da análise qualitativa realizada no software X'PertHighScore Plus, onde todos os planos de difração mostraram-se coerentes carta cristalográfica (01-089-1397). Para o difratograma do Zn obtido pelo método a combustão pode-se observar a presença de pequenos picos nas posições 2θ $32,8^\circ$ e $33,2^\circ$, estes não foram qualificados de acordo coma carta de identificação. Esta característica não foi observada no difratograma do ZnO obtido método sol-gel proteico. Logo, associamos a presença destes picos a resíduos da decomposição.

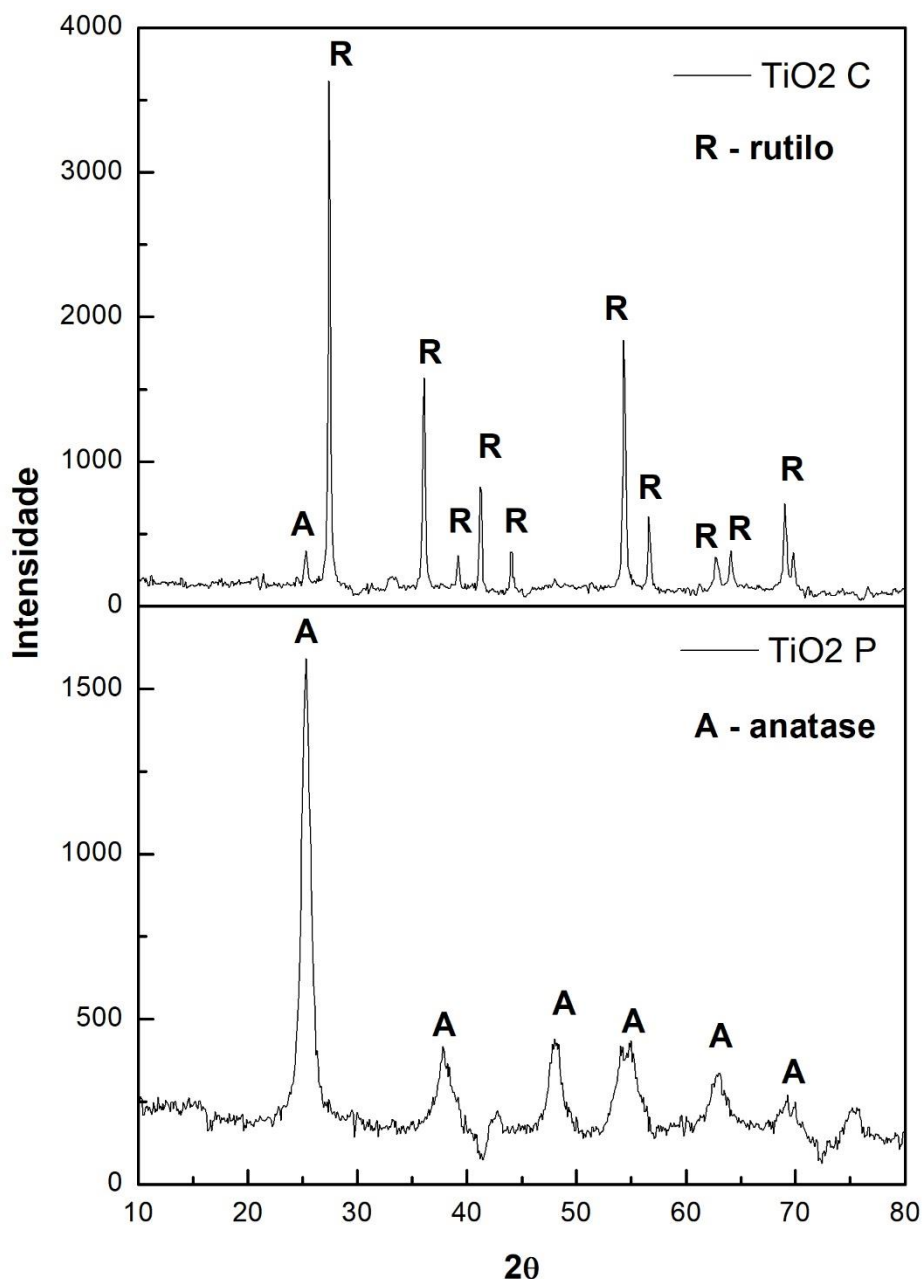
O tamanho médio do cristalito foi calculado aplicando o cálculo de largura a meia altura, equação de Scherrer, demonstrada no item 3.3.1. O tamanho médio do cristalito foi calculado para os três picos de maior intensidade relativa, como mostra a Tabela III. O valor médio obtido para as amostras ZnO-C e ZnO-P foram de 23,59nm e 28,68, respectivamente. O ZnO pelo obtido pelo método sol-gel proteico exibiu um valor de tamanho médio do cristalito ligeiramente superior (COSTA, RAMALHO, *et al.*, 2007).

Tabela 3 – Tamanho médio do cristalito para os três picos de maior intensidade relativa de cada amostra de ZnO.

Amostra	Intensidade Relativa	Posição (2θ)	FWHM (β)	Tamanho médio do cristalito (nm)
ZnO-C	100,0	$36,21^\circ$	$0,36^\circ$	23,74nm
ZnO-C	62,49	$31,67^\circ$	$0,36^\circ$	23,46nm
ZnO-C	48,33	$34,32^\circ$	$0,36^\circ$	23,59nm
ZnO-P	100,0	$36,13^\circ$	$0,29^\circ$	28,86nm
ZnO-P	61,79	$31,64^\circ$	$0,29^\circ$	28,52nm
ZnO-P	45,22	$34,30^\circ$	$0,29^\circ$	28,68nm

Fonte: elaborada pelo autor, 2018.

Figura 6 - Difratomogramas do ZnO, a) sintetizado por reação de combustão e b) sintetizado pelo método sol-gel proteico



Fonte: Dados do autor, 2018.

A Figura 6 mostra os difratogramas de raios-X para TiO₂ sintetizado via reação de combustão e método sol-gel proteico, respectivamente, onde os difratogramas mostraram padrões de difração distintos. Na análise qualitativa pelo software X'PertHighScore Plus, o TiO₂ obtido por reação de combustão apresentou padrões de difração coerentes com a carta cristalográfica (01-076-0649) que corresponde a fase rutilo, este resultado foi atribuído as condições de síntese, onde não foi observada a ignição do sistema, ocorrendo apenas grande liberação de

gases. Já o TiO_2 obtido pelo método sol-gel proteico apresentou padrões de difração coerentes com a carta cristalográfica (01-086-1157) que correspondem a fase anatase. Também é possível observar no difratograma dessa amostra que houve um considerável alargamento dos picos de reflexão basais, essa característica evidencia que houve um crescimento menor dos cristais. Consideramos que estas diferenças podem ser justificadas devido as diferentes condições termodinâmicas dos dois métodos de síntese, onde na síntese por reação de combustão pode ter ocorrido a sinterização previa do sistema durante a reação.

O tamanho médio do cristalito foi calculado para os três picos de maior intensidade relativa, conforme mostra a Tabela X. O valor médio obtido para as amostras $\text{TiO}_2\text{-C}$ e $\text{TiO}_2\text{-P}$ foram de 24,10nm e 8,49nm, respectivamente.

Tabela 4 – Tamanho médio do cristalito para os três picos de maior intensidade relativa de cada amostra de TiO_2 .

Amostra	Intensidade Relativa	Posição (2θ)	FWHM (β)	Tamanho médio do cristalito (nm)
$\text{TiO}_2\text{-C}$	100,0	27,38°	0,36°	23,22nm
$\text{TiO}_2\text{-C}$	52,36	54,32°	0,36°	25,36nm
$\text{TiO}_2\text{-C}$	38,57	36,02°	0,36°	23,74nm
$\text{TiO}_2\text{-P}$	100,0	25,24°	1,08°	7,98nm
$\text{TiO}_2\text{-P}$	27,49	54,84°	0,97°	9,82nm
$\text{TiO}_2\text{-P}$	17,95	48,31°	1,20°	7,67nm

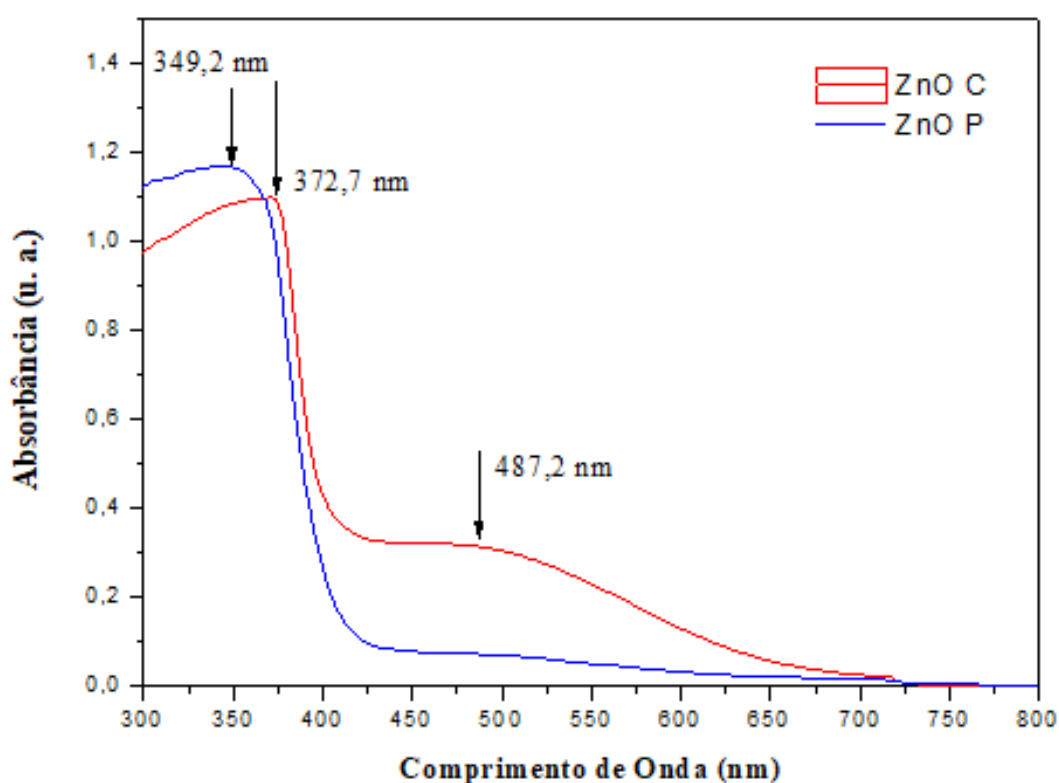
Fonte: elaborada pelo autor, 2018.

4.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS

A Figura 7 mostra os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (Uv-Vis) para as amostras de ZnO sintetizadas por cada um dos métodos. Para amostra sintetizada via reação de combustão observa-se uma banda de absorção de elevada absorbância situada em aproximadamente em 372,7nm, na região do ultravioleta, tal banda de absorção é característica do óxido de zinco, a

literatura retrata que esta banda característica se posiciona entre 327nm a 373nm. Atribui-se ainda a elevada absorção nesta região a elevada área superficial característica das nanopartículas por apresentarem consideráveis quantidades de defeitos em sua superfície (MURADOR FILHO, 2012). A banda situada a 487,2nm pode ser associada a presença de defeitos superficiais ou presença de impurezas, no entanto a natureza destes defeitos ainda não é evidenciada na literatura. Para o ZnO obtido pelo método sol gel proteico observa-se uma única banda de absorção de elevada absorbância situada na região do ultravioleta, em torno de 349,2nm.

Figura 7 - Espectro de Absorbância UV/VIS para as amostras de ZnO obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.

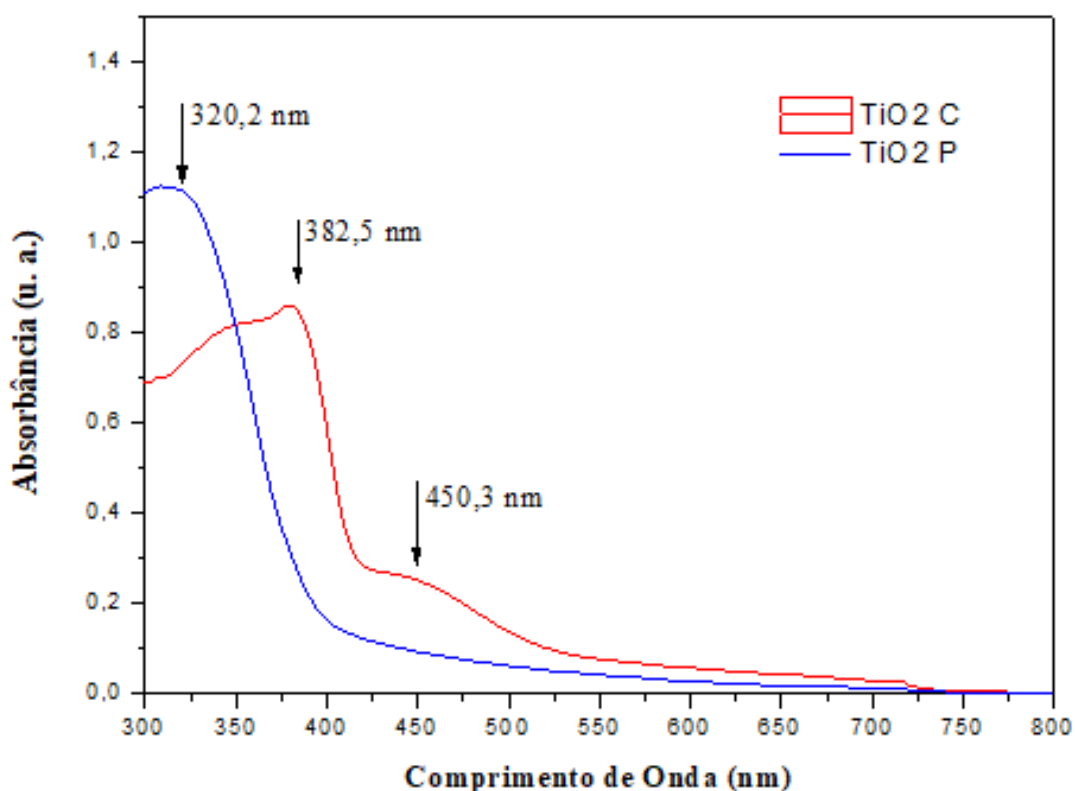


Fonte: Dados do autor, 2018.

A Figura 8 exibe os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (Uv-Vis) para as amostras de TiO₂ sintetizadas pelos dois métodos de síntese abordados. Para amostra sintetizada via reação de combustão observa-se uma banda de absorção de elevada absorbância situada em aproximadamente em 382,5nm, na região do ultravioleta, bem como exibe uma banda de absorção na

região do visível, em cerca de 450,3nm. No espectro de absorção obtido para o TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel proteico, observa-se uma única banda de absorção de elevada absorbância situada na região do ultravioleta, em torno de 349,2nm. Tal banda é característica da fase anatase.

Figura 8 - Espectro de Absorância UV/VIS para as amostras de TiO_2 obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.



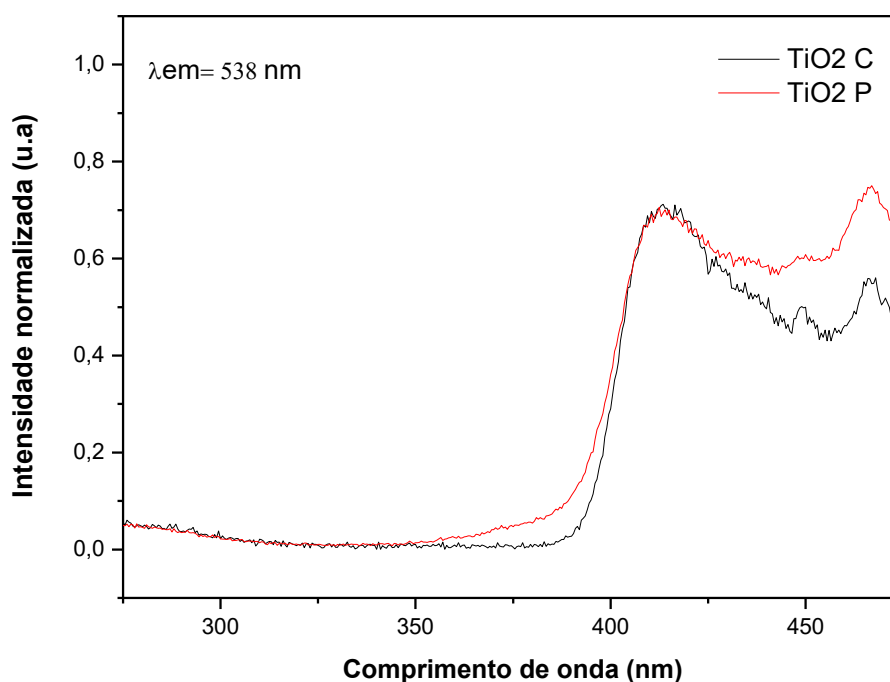
Fonte: Dados do autor, 2018.

4.3 FOTOLUMINESCENCIA

Por meio da Figura 9 são observados os espectros de excitação do TiO_2 obtidos para as duas rotas de síntese empregadas, estes espectros foram obtidos mantendo a emissão em cerca de 538nm. Para o TiO_2 obtido via reação de combustão, observa-se a presença de uma banda de intensidade máxima em torno de 415nm, no TiO_2 obtido pelo método sol-gel proteico também é observada a presença de uma banda com este mesmo perfil. Para ambas amostras são

observadas bandas de perfis mais estreitos em torno de 450nm e 465nm. Segundo Araújo *et al.* (2017) a existência de bandas de menor intensidade que podem ser observadas no espectro de excitação são associadas a presença de defeitos abaixo da banda de condução, uma vez que em semicondutores, o surgimento de defeitos ocorre a profundidades dentro do band gap. Uma vez que o TiO₂ exibe tipicamente quatro tipos de defeitos: intersticial, vacância de oxigênio, vacância de titânio e intersticial de oxigênio. Tais defeitos possuem energia muito baixa e são responsáveis pelas bandas menores observadas no espectro de excitação. A banda a 450nm mostra-se mais intensa para o TiO₂ obtido pelo método sol-gel proteico, tal fenômeno é associado a maior presença de fase anatase.

Figura 9 - Espectros de fotoluminescência (excitação) das amostras de TiO₂ obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.

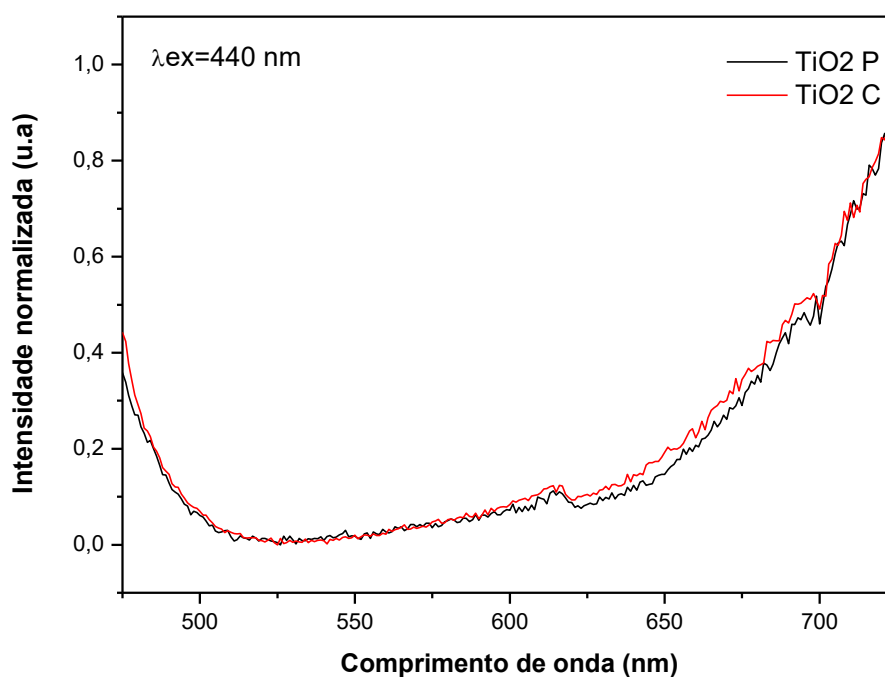


Fonte: Dados do autor, 2018.

Na Figura 10 podem ser observados os espectros de emissão obtidos mediante uma excitação de 440nm. É possível perceber a presença de uma banda de emissão estreita e de menor intensidade a 614nm. Nota-se que ambas as amostras obtidas para as duas rotas síntese exibem o mesmo perfil espectral. Para ambas se observa um comportamento de emissão singular. Na literatura não há

identificação de comportamento semelhante. Associamos esta manifestação a presença de defeitos, os quais apresentam comportamento luminescentes.

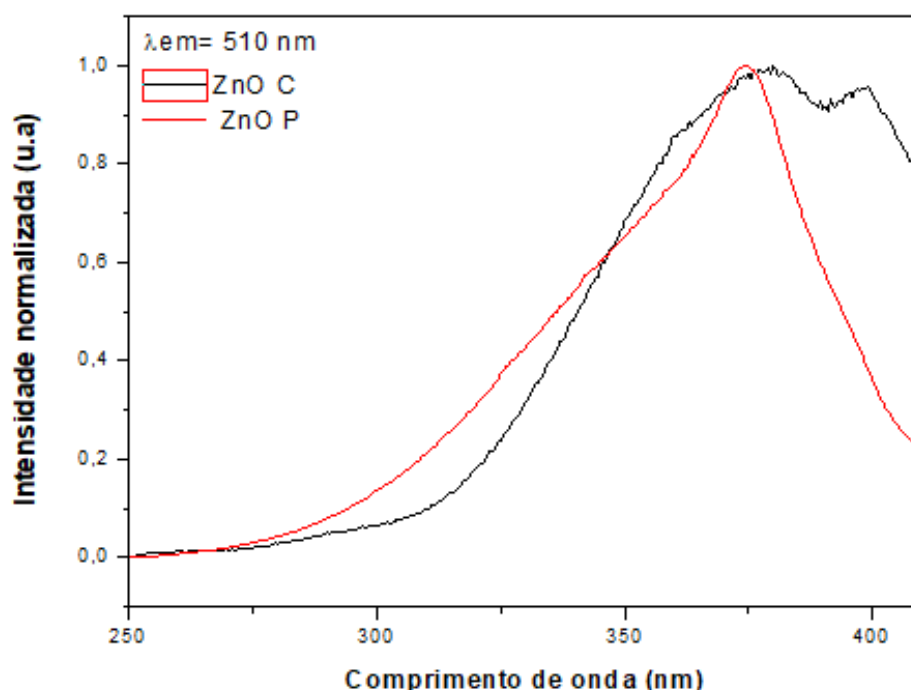
Figura 10 - Espectros de fotoluminescência (emissão) das amostras de TiO_2 obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.



Fonte: Dados do autor, 2018.

Analisando os espectros do ZnO obtido por ambas as técnicas, observa-se que há uma tendência de o material exibir uma intensa emissão na região do azul (470nm). De acordo com a literatura, a emissão exibida nesta região é atribuída a transições eletrônicas intrínsecas (SÁNCHEZ, 2013).

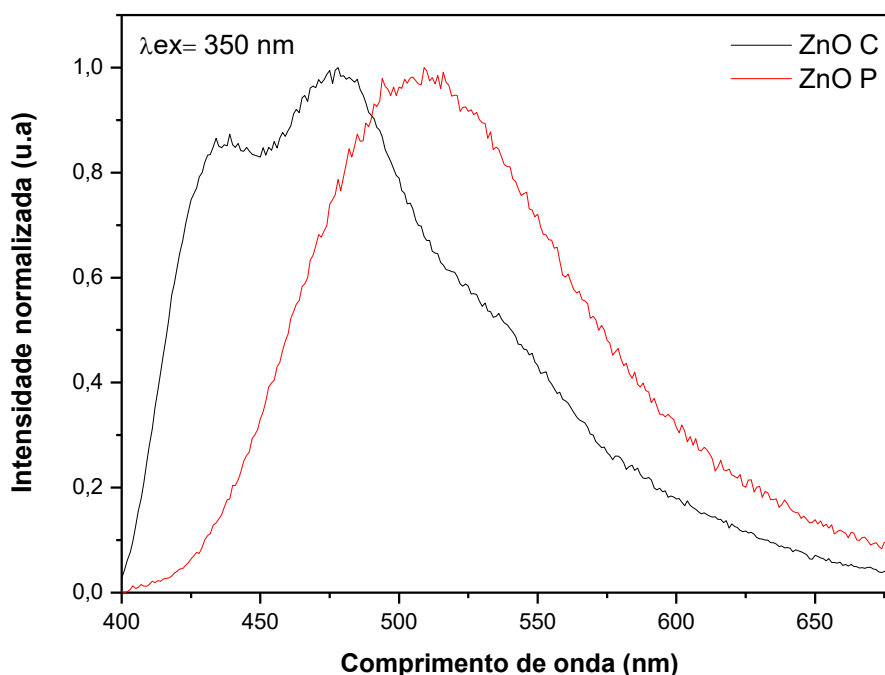
Figura 11 - Espectros de fotoluminescência (excitação) das amostras de ZnO obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.



Fonte: Dados do autor, 2018.

Nos espectros de emissão obtidos para o ZnO (Figura 12) produzidos a partir dos dois métodos de síntese, percebe-se uma larga banda de emissão dentro do espectro do visível (400 a 680nm) para ambos. Esta banda está centralizada a 475nm para o ZnO obtido pelo método a combustão e 508nm para o ZnO produzido pelo método sol-gel proteico. A banda de emissão centrada a 508nm (centralizada na faixa de comprimento de onda do verde) é coerente com a literatura. Esta característica exibida pelo ZnO é devido a recombinação radiativa por defeitos, pois o ZnO possui numerosos defeitos pontais em sua estrutura, com vacâncias e oxigênios intersticiais que são responsáveis pelo mecanismo de emissão no visível. Percebe-se que o ZnO obtido pelo método sol-gel proteico teve a sua máxima intensidade de emissão deslocada, a qual pode ser atribuída as distintas condições de síntese que proporciona diferentes níveis de defeitos, como retratado na literatura influência de forma direta nos mecanismos de emissão deste material.

Figura 12 - Espectros de fotoluminescência (emissão) das amostras de ZnO obtidas por reação de combustão e método sol-gel proteico.

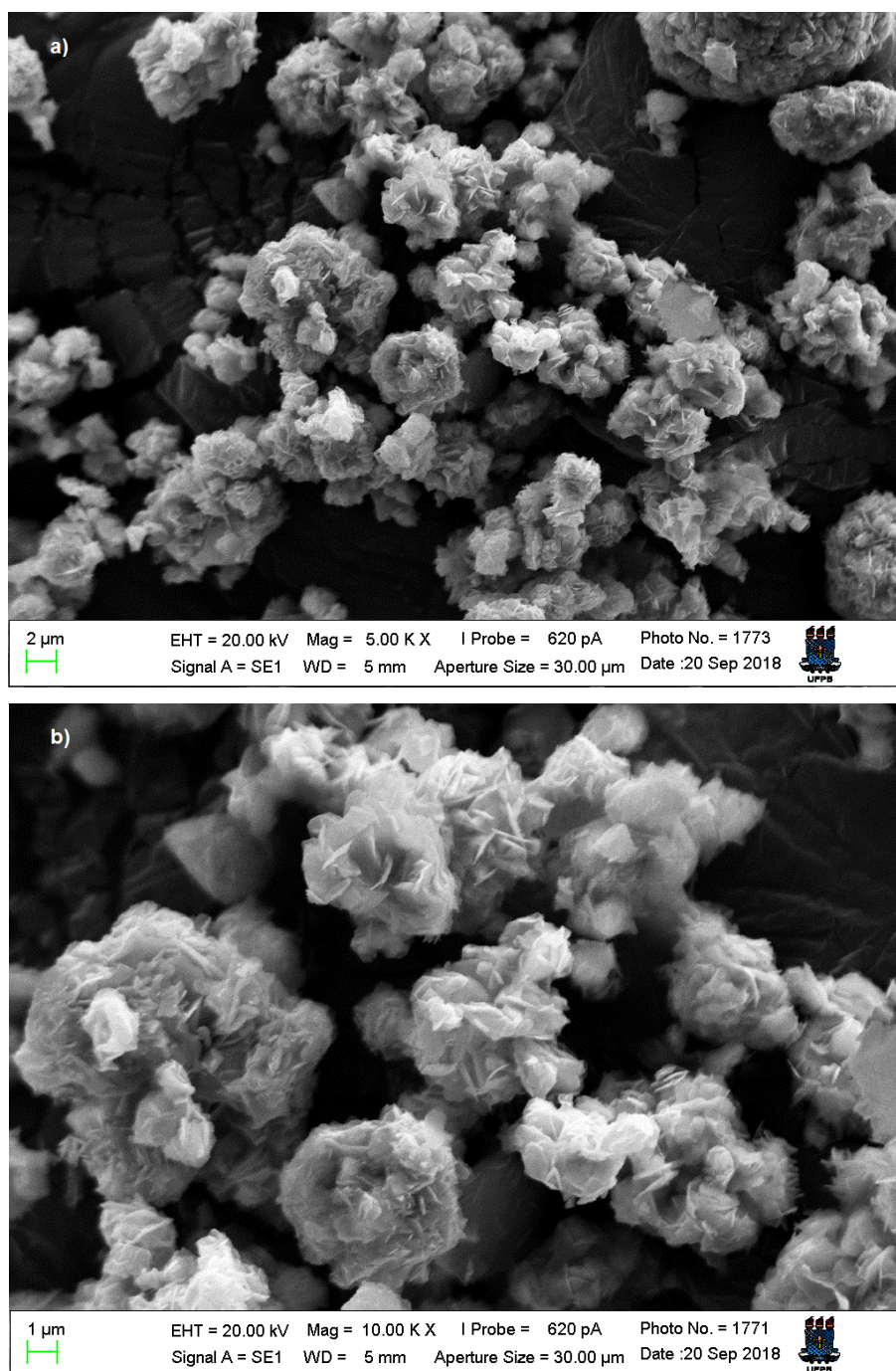


Fonte: Dados do autor, 2018.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As morfologias dos pós produzidos para as duas rotas de síntese foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 13 exibe a morfologia dos pós de ZnO obtidos via reação de combustão, nota-se que são constituídos de partículas finas que apresentam elevada energia superficial e em decorrência disso possuem tendência a formarem aglomerados maiores com intuito de diminuir a energia superficial total (EDELSTEIN e CAMMARATRA, 1998). O material exibe formação de partículas secundárias (agregados) em toda sua estrutura que são formados por agregados de placas no formato de conjunto “flores”.

Figura 13 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as morfologias das partículas da amostra do ZnO produzidos via reação de combustão.

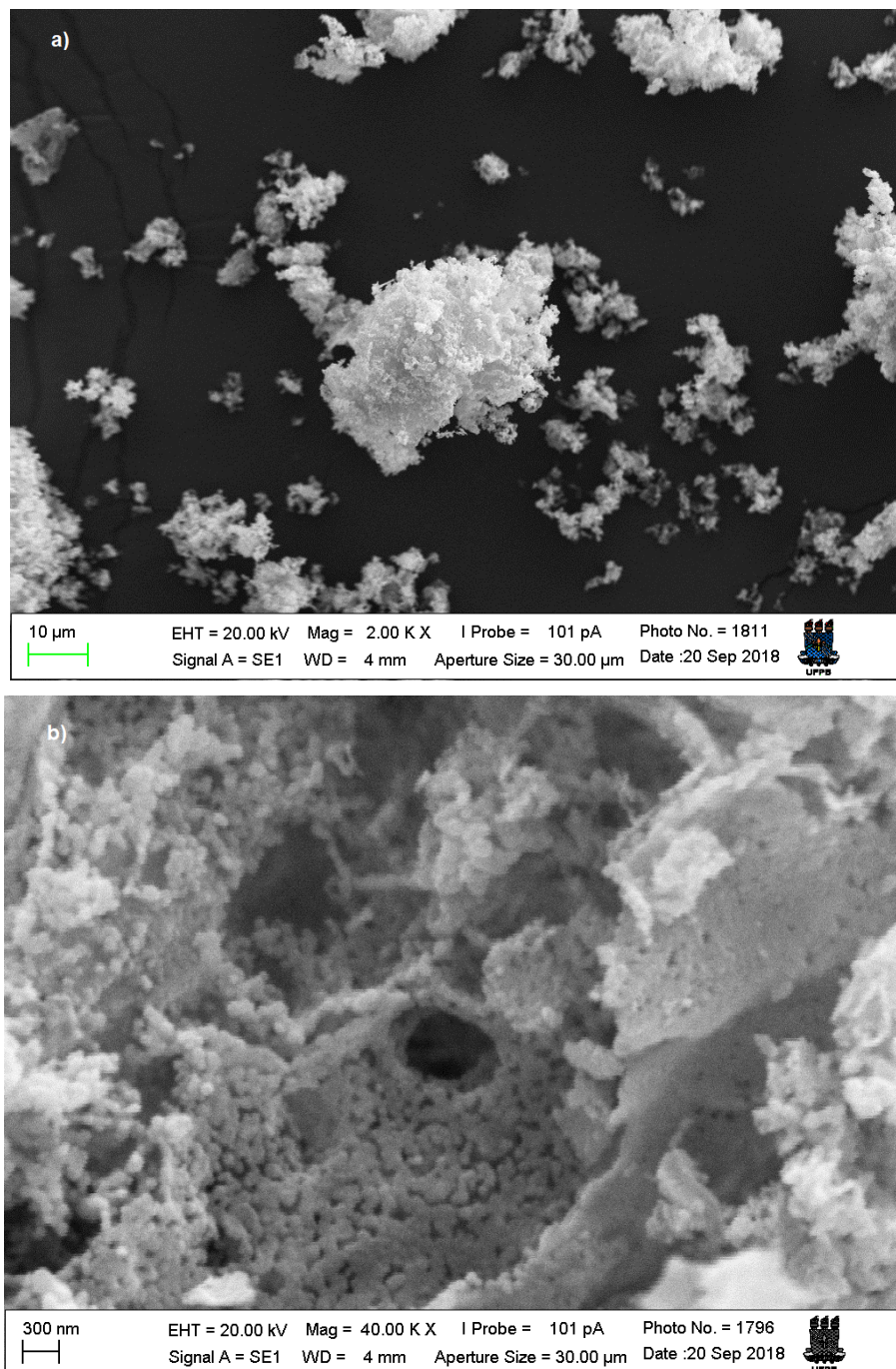


Fonte: Dados do autor, 2018.

A Figura 14 mostra a morfologia dos pós de ZnO obtidos pelo método sol-gel proteico, onde observa-se um aglomerado de partículas de tamanhos irregulares, há ocorrência de aglomerados grandes e aglomerados pequenos. É possível

verificar a formação de nanopartículas dispostas sobre os agregados maiores. A formação de aglomerados irregulares é clara.

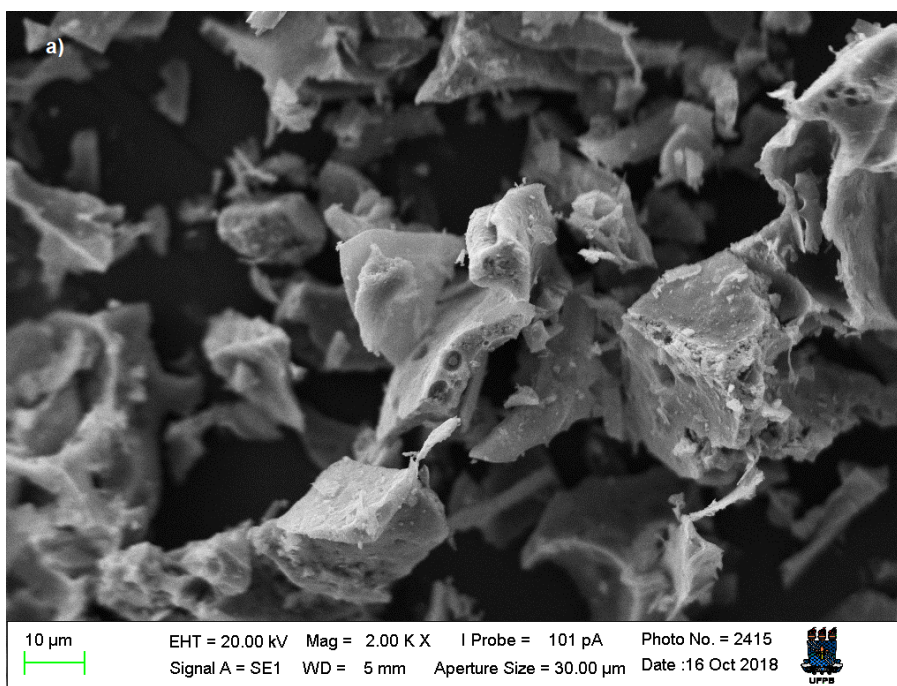
Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as morfologias das partículas da amostra do ZnO produzidos pelo método sol-gel proteico.

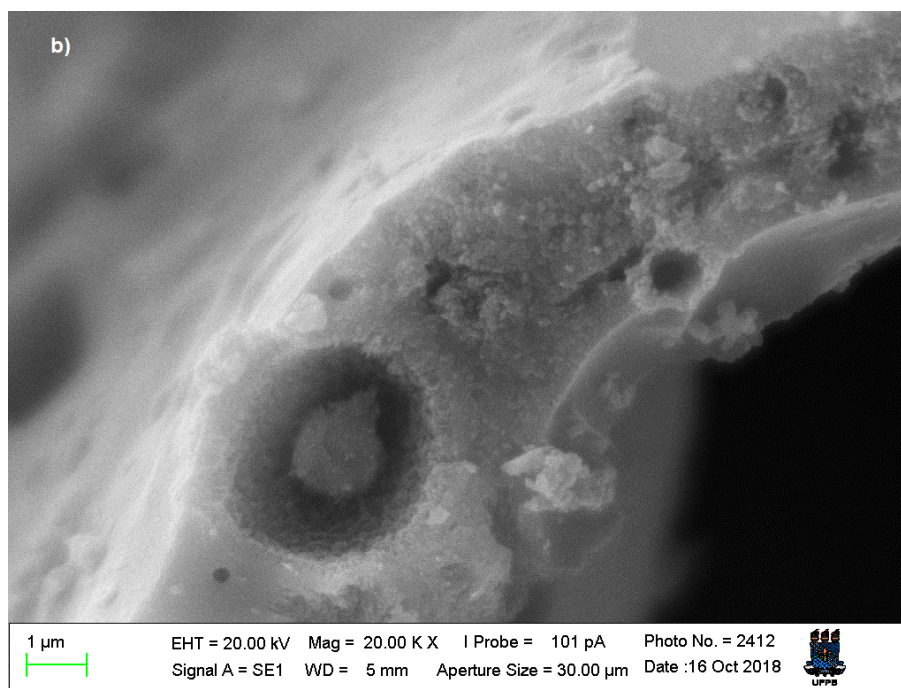


Fonte: Dados do autor, 2018.

Por meio da Figura 15 observa-se as micrografias obtidas para o TiO_2 produzido via reação de combustão. Percebe-se que a amostra é constituída de aglomerados de placas densas e irregulares. Este efeito é atribuído as condições de síntese, que para essa reação foi observada grande liberação de gases, no entanto não percebeu a ocorrência da ignição, que é fundamental para o êxito da reação. O que também justifica o método a combustão ter produzido partículas com um tamanho médio do cristalito maior do que os pós de TiO_2 obtidos pelo método sol-gel proteico. No entanto, nas Figuras 15 b) e c) pode-se verificar que há a presença de nanopartículas esféricas sobre os aglomerados densos. É observado também a presença de poros nestes aglomerados, o que explica os resultados obtidos nos espectros de fotoluminescência que evidenciaram a presença defeitos para este material.

Figura 15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as morfologias das partículas da amostra do TiO_2 produzidos pelo método a combustão.

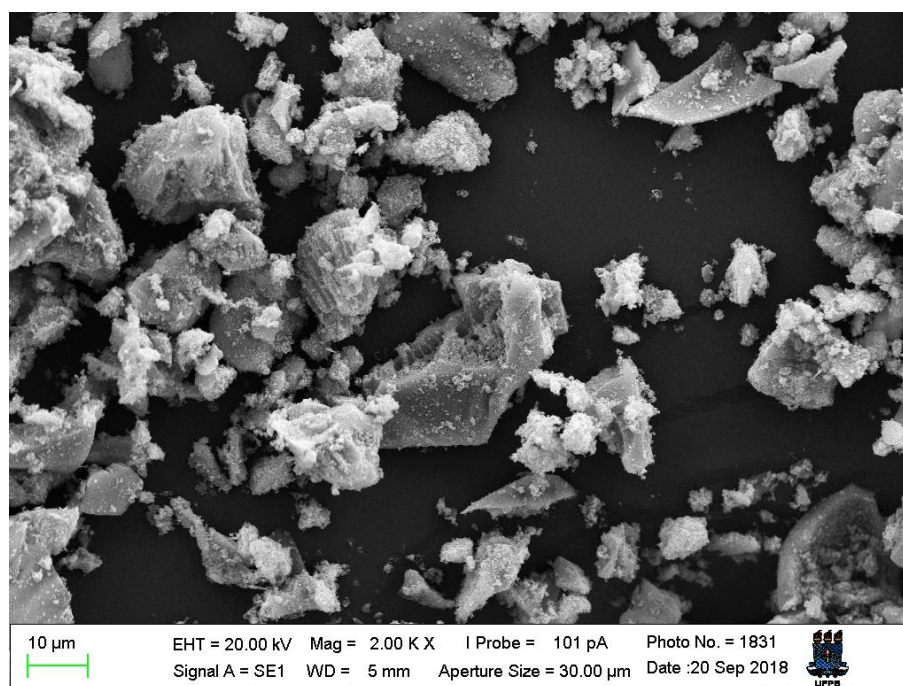




Fonte: Dados do autor, 2018.

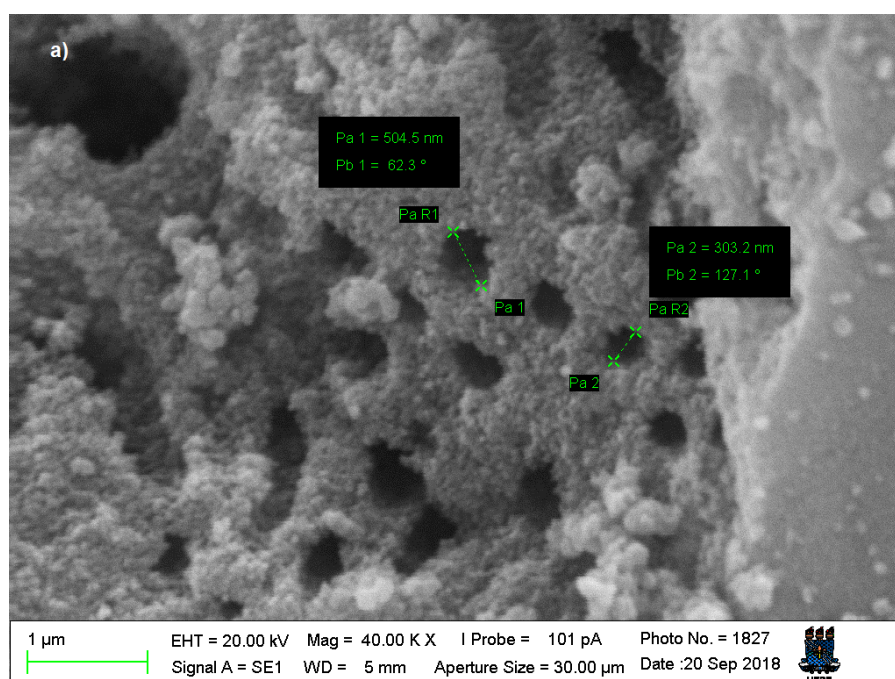
A Figura 16 mostra as micrografias obtidas para os pós de TiO_2 sintetizados pelo método sol-gel proteico. É verificado a formação de aglomerados irregulares na forma de placas, com uma larga distribuição de tamanho, estes aglomerados constituem-se de nanopartículas finas ligadas fracamente por forças fracas de Van der Waals (COSTA, VILAR, *et al.*, 2006). Estes aglomerados formados por nanopartículas podem ser observadas na Figura 17 (a) e (b). Por meio da Figura 17 (a) confirma-se a presença de poros na superfície dos aglomerados.

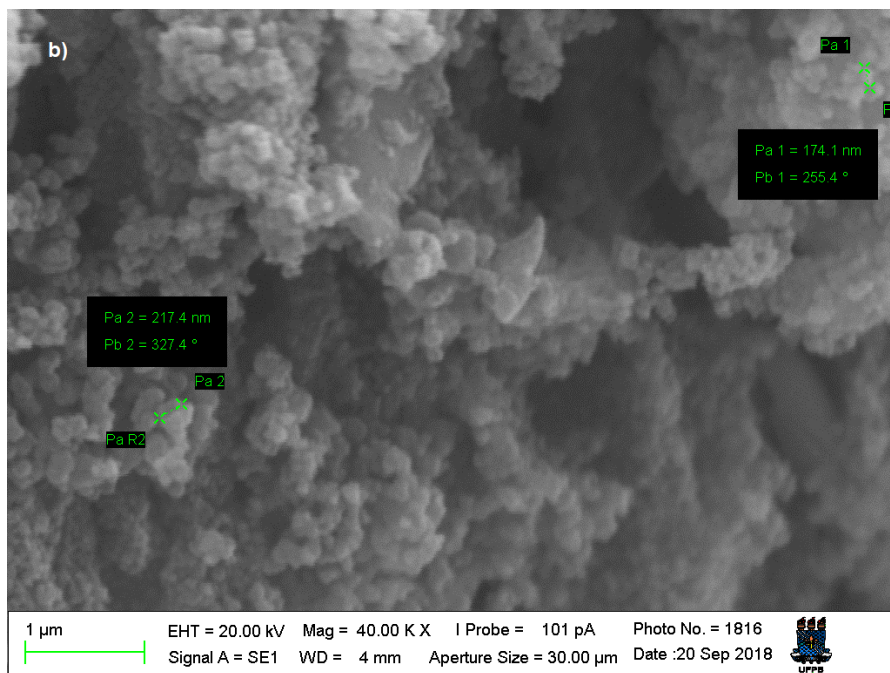
Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando TiO_2 produzidos pelo método sol-gel proteico.



Fonte: Dados do autor, 2018.

Figura 17 - Micrografias TiO_2 obtido via método sol-gel proteico. a) Porosidade na superfície dos aglomerados; b) aglomerados constituídos de nanopartículas.





Fonte: Dados do autor, 2018.

5 CONCLUSÕES

As nanopartículas de ZnO e TiO₂ foram obtidas com sucesso pelos dois métodos de síntese. Na análise dos difratogramas verificou-se que no ZnO obtido por ambas as técnicas teve formação da fase wurtzita. O ZnO-C obteve um tamanho médio cristalito ligeiramente superior ao ZnO-P. Nos difratogramas do TiO₂ percebeu-se que os óxidos obtidos pelo método sol-gel proteico tiveram sua estrutura majoritariamente constituída pela fase anatase enquanto que o TiO₂-C obteve maior formação da fase rutilo, para o TiO₂-P foi alcançado um tamanho médio do cristalito 3 vezes menor que o TiO₂-C. Através da técnica de Uv-VIS observou-se que o ZnO obtido a partir dos dois métodos exibiu bandas de absorção previstas para o material em questão, além de uma banda associada a impurezas exibida pelo ZnO-C. No espectro do TiO₂-P, foram exibidas as bandas de absorção características da fase anatase. Nos espectros de fotoluminescência se conclui que a presença de defeitos pontuais e superficiais influenciam de forma direta nas propriedades ópticas destes óxidos. Com isso, ainda que tenha sido evidenciada a formação de nanopartículas para ambas as técnicas, o método sol gel proteico se sobressaiu para obtenção destas para uma possível aplicação em filtros inorgânicos, uma vez que no método a combustão ocorreu formação de aglomerados densos para o TiO₂.

REFERÊNCIAS

ADAMOPOULOS, et al. Electronic properties of ZnO field-effect transistors fabricated by spray pyrolysis in ambient air. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 13, p. 2-4, 2009.

ARAÚJO, D. S. et al. Avaliação da fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 350-360, 2018.

AYDEMIR, S.; KARAKAYA, S. Effects of withdrawal speed on the structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 373, n. 33-39, 2015.

BALOGH, S. et al. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011.

BATISTA, S. D. A.; SOUZA, O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Revista Scientia Plena**, v. 4, n. 11, 2008.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

COSTA, A. C. F. M. et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis processing of nanoceramics. **Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and**. [S.l.]: ed.: American, v. 1, 2009. Cap. 80, p. 6.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. [S.l.]: Addison and Wesley Publishing Company Inc. Reading, 1978.

DIEBOLD,. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DIFFEY, B. L.; GRICE, J. The influence of sunscreen type on photoprotection. **British Journal of Dermatology**, v. 137, n. 1, p. 103-105, 1997.

EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATRA, R. C. **Nanomaterials**: synthesis, properties and applications. [S.l.]: CRC Press, 1998.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M.. PROTETORES SOLARES. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007.

JING, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles. **Applied Surface Science**, v. 180, n. 3-4, p. 308-314, 2001.

KHATAEE, et al. Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 371-381, 2015.

KIRCHHOFF, V. W. J. H. KIROzônio e radiação UV-B. **Transtec**, 1995.

KULLAVANIJAYA, P.; LIM, H. W. Photoprotection. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 2, n. 6, p. 937-958, 2005.

LAUTENSCHLAGER, S.; WULF, C.; PITTELKOW, M. R. Photoprotection. **THE LANCET**, v. 370, n. 9586, p. 528-537, 2007.

LIN, C. R. et al. Characterization of bamboo-like CNTs prepared using sol-gel catalyst. **Diamond and related materials**, v. 14, n. 3-7, p. 794-797, 2005.

LIQIANGA, et al. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 12, p. 1773-1787, 2006.

LONNI, A. et al. Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia. **Latin Am J Pharmacy**, v. 27, n. 5, p. 661-667, 2008.

LOPO, A. B. et al. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, OZÔNIO TOTAL E AEROSSÓIS NA CIDADE DE NATAL-RN. **HOLOS**, v. 6, p. 3-21, 2013.

MACÊDO, M. A.; SASAKI, J. M. "**Processo de fabricação de pós nanoparticulados.**" **Patente:** Privilégio de Inovação n. PI. 0203876-5, 2002.

MAIER, et al. Change of Ultraviolet Absorbance of Sunscreens by Exposure to Solar-Simulated Radiation. **Journal of investigative dermatology**, v. 117, n. 2, p. 256-262, 2001.

MANAIA, et al. Inorganic UV Filters. **Brazilian Journal Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 49, n. 2, p. 201-209, 2013.

MATHEUS, L. G. M.; KUREBAYASHI,. Fotoproteção: a radiação ultravioleta e sua influência na pele e cabelos.. **Tecnopress**, 2002.

MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MCKITTRICK, J. et al. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **Displays**, v. 19, n. 4, p. 169-172, 1999.

MERWALD, et al. UVA-induced oxidative damage and cytotoxicity depend on the mode of exposure. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 79, n. 3, p. 197-207, 2005.

MIYAUCHI, et al. The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces. **Biomaterials**, v. 31, n. 14, p. 3827-3839, 2010.

MOELLMANN, ; EHRLICH, S.; TONNER,. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v. 24, n. 42, 2012.

MONTEIRO, M. S.; SILVA, L. S. Avaliação da segurança de nanopartículas de Dióxido de Titânio e Óxido de Zinco em formulações antissolares. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, 2016.

MORABITO, K. et al. Review of sunscreen and the emergence of non-conventional absorbers and their applications in ultraviolet protection. **International journal of cosmetic science**, v. 33, n. 5, p. 385-390, 2011.

MORAIS, A.; TORQUATO, A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e Propriedades do Semicondutor Magnético Diluído ZnO Dopado com Íons de Níquel por Meio da Reação de Combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 1, p. 26-29, 2017.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. [S.l.]: Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

MURADOR FILHO, A. Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestruturado, 2012.

PECHINI, P.. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. 3,330,697, 26 Jul 1967.

PEREIRA, C. N. et al. Software de efeito estroboscópico por superposição de frames de vídeos aplicados no ensino de Cinemática. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 29, n. 2, p. 267-282, 2012.

RAOULFI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50, p. 932-937, 2013.

RIBEIRO, P. C. et al. Structural and morphological characterization of TiO₂ powders prepared using Pechini and combustion reaction. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.

ROSEN, C. F. Topical and systemic photoprotection. **Dermatologic Therapy**, v. 16, n. 1, p. 8-15, 2003.

SÁNCHEZ, A. L. Síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica modificada e sua caracterização microestrutural (sic) e das propriedades fotofísicas, 2013.

SANTOS, J. et al. Estudo morfológico do aluminato de cálcio dopado com cério sintetizado por método de combustão em solução. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 36, n. 1, p. 45-50, 2017.

SANTOS, L. P. et al. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas MnO. 65ZnO. 35Fe₂O₄ sintetizada por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 3, p. 145-150, 2011.

SILVA, M. et al. Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6152-6156, 2018.

SILVA, S.; MAGALHÃES, ; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

TOFETTI, M. H. D. F. C.; DE OLIVEIRA, V. R. A importância do uso do filtro solar na prevenção do fotoenvelhecimento. **INVESTIGAÇÃO**, v. 6, n. 1, 2010.

TORQUATO, R. A. et al. Synthesis and structural, magnetic characterization of nanocrystalline Zn_{1-x}CoxO diluted magnetic semiconductors (DMS) synthesized by combustion reaction. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 4126-4131, 2018.

URBACH, F. The historical aspects of sunscreens. **Journal of photochemistry and photobiology B: biology**, v. 64, n. 2-3, p. 99-104, 2001.

WU, L.; WU, Y.; LÜ, W. Preparation of ZnO nanorods and optical characterizations. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 28, n. 1, p. 76-82, 2005.

ZHOU , ; FICHTHORN, A. Microscopic view of nucleation in the anatase-to-rutile transformation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p. 8314-8321, 2012.